

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
20 juin 2002 (20.06.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/47606 A2

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : A61K (74) Mandataire : BUREAU D.A.CASALONGA JOSSE; 8, avenue Percier, F-75008 Paris (FR).
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR01/03941 (81) États désignés (national) : JP, US.
- (22) Date de dépôt international : 11 décembre 2001 (11.12.2001) (84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 00/16176 12 décembre 2000 (12.12.2000) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).
- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : BARA, Isabelle [FR/FR]; 57, rue de Tolbiac, F-75013 Paris (FR).
- Publiée : — sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

WO 02/47606 A2

(54) Title: TRANSPARENT OR TRANSLUCENT COSMETIC COMPOSITIONS COLOURED BY PIGMENTS

(54) Titre : COMPOSITIONS COSMETIQUES TRANSPARENTES OU TRANSLUCIDES COLOREES PAR DES PIGMENTS

(57) Abstract: The invention concerns coloured transparent or translucent cosmetic compositions exhibiting a turbidity less than 800 NTU and containing, in a transparent or translucent base, an amount less than 0.5 wt. %, relative to the final cosmetic composition, of at least a coloured pigment, insoluble in the cosmetic base, having a particle size more than 100 nm.

(57) Abrégé : L'invention concerne des compositions cosmétiques transparentes ou translucides colorées présentant une turbidité inférieure à 800 NTU et contenant, dans une base cosmétique transparente ou translucide, une quantité inférieure à 0,5 % en poids, rapportée à la composition cosmétique finale, d'au moins un pigment coloré, insoluble dans la base cosmétique, ayant une taille moyenne de particules supérieure à 100 nm.

## **Compositions cosmétiques transparentes ou translucides colorées par des pigments**

5        La présente invention concerne des compositions cosmétiques transparentes ou translucides colorées par des pigments.

10        La coloration de compositions cosmétiques transparentes ou translucides est habituellement obtenue par des colorants solubles dans le support cosmétique qui présentent l'avantage de ne pas diffuser la lumière et de préserver ainsi les propriétés de transparence des compositions les contenant. Le brevet US 3 148 125 décrit des rouges à lèvres transparents colorés par des colorants.

15        Cependant, le nombre de colorants, et notamment de colorants liposolubles, dont l'utilisation en cosmétique est autorisée par les différentes législations nationales est très limité. La gamme de couleurs que l'on peut espérer obtenir pour des compositions en particulier lipophiles anhydres destinées à être appliquées sur tous les endroits du visage ou du corps est de ce fait fortement limitée.

20        Une autre approche pour colorer des compositions cosmétiques transparentes a été l'utilisation de pigments ayant des dimensions nettement inférieures aux longueurs d'onde de la lumière visible, c'est-à-dire inférieures à 200 nm (soit la plus faible longueur d'onde du spectre visible (400 nm) divisée par 2) ou mieux inférieures à 100 nm. Les brevets JP 0 220 7014 et EP 79 612  
25        décrivent des compositions cosmétiques transparentes contenant des pigments de très petite taille allant jusqu'à 300 Å. Ces nanopigments, parmi lesquels on peut citer les oxydes de fer bruns et noirs et les dioxydes de titane blancs, sont cependant également en nombre très limité et ne permettent pas l'obtention d'une large gamme de couleurs.

30        Par ailleurs, la mise en oeuvre de ces pigments nécessite un broyage très poussé et la stabilité des compositions au cours du temps s'avère souvent insatisfaisante.

Il existe par conséquent toujours un besoin d'une méthode de coloration de compositions cosmétiques transparentes ou translucides par des agents colorants physiologiquement acceptables permettant l'obtention d'une large gamme de couleurs, tout en maintenant la transparence du support.

5

La demanderesse a découvert de manière surprenante qu'il était possible d'obtenir des compositions cosmétiques translucides ou transparentes colorées en incorporant dans des supports cosmétiques transparents ou translucides une très faible fraction de pigments ayant des dimensions supérieures à celles des nanopigments utilisés dans la technique.

10

La présente invention a par conséquent pour objet des compositions cosmétiques transparentes ou translucides colorées présentant une turbidité inférieure à 800 NTU et contenant, dans une base cosmétique transparente ou translucide, une quantité inférieure à 0,03 % en poids, rapportée à la composition cosmétique finale, d'au moins un pigment coloré, insoluble dans la base cosmétique, ayant une taille moyenne de particules supérieure à 100 nm.

15

Les pigments colorés utilisables selon la présente invention pour la coloration des compositions transparentes ou translucides sont choisis parmi la très grande variété de pigments colorés minéraux, organiques ou composites utilisés habituellement dans le domaine cosmétique.

20

On peut citer à titre d'exemples de pigments minéraux les oxydes de fer, l'oxyde de chrome, l'hydrate de chrome, les outremers (polysulfures d'aluminosilicates), le bleu de cobalt, le bleu de Prusse (ferrocyanure ferrique), le violet de manganèse, le pyrophosphate de manganèse et certaines poudres métalliques telles que les poudres d'argent ou d'aluminium.

25

Les pigments organiques sont choisis par exemple parmi le noir de carbone, le thioindigo ou le rouge flaming.

30

Les pigments composites utilisables selon la présente invention englobent notamment les laques, c'est-à-dire des sels de certains métaux (calcium, baryum, aluminium, strontium, zirconium et leurs mélanges) de

colorants organiques acides, immobilisés sur un support organique tel que la colophane, ou sur un support minéral tel que l'alumine, le sulfate de baryum, le carbonate de calcium, le talc, l'argile, l'oxyde de zinc, le dioxyde de titane et des combinaisons de ceux-ci. On peut citer à titre d'exemple de telles laques, le  
5 sel de calcium du rouge lithol B sur colophane et sulfate de baryum (D&C Red n° 7 calcium lake), le sel d'aluminium de la tartrazine sur alumine (FD&C Yellow n° 5 aluminium lake), le sel d'aluminium de l'éosine sur alumine et dioxyde de titane (D&C Red n° 21 aluminium lake), le sel d'aluminium de la phloxine B sur alumine (D&C Red n° 27 aluminium lake), le sel d'aluminium  
10 du jaune brillant FCF sur alumine (FD&C Yellow n° 6 aluminium lake) et le sel d'aluminium de bleu brillant sur alumine (FD&C Blue n° 1 aluminium lake).

Si nécessaire, les pigments colorés décrits ci-dessus peuvent être  
15 enrobés par différents matériaux choisis par exemple parmi les silicones, les acides aminés ou les composés fluorés. Un tel enrobage peut être utile, voire nécessaire, pour améliorer la compatibilité des pigments avec certaines bases cosmétiques et stabiliser les dispersions obtenues au cours du temps.

20 Cette grande variété de pigments utilisables seuls ou en combinaison pour la coloration des compositions transparentes ou translucides permet d'obtenir une infinité de nuances et permet ainsi, notamment dans le cas de bases cosmétiques lipophiles anhydres, de surmonter l'inconvénient de la  
25 gamme restreinte de couleurs disponibles pour les compositions contenant des colorants solubles dans la base.

Un autre avantage des compositions cosmétiques transparentes ou translucides de la présente invention est lié à la taille des particules du ou des pigments colorés utilisés.

30 En effet, la taille moyenne de particules des pigments utilisés selon la présente invention est supérieure à 100 nm et de préférence supérieure à 200 nm.

Les pigments colorés utilisés ne présentent par conséquent pas les problèmes d'instabilité de l'état dispersé des compositions cosmétiques de l'art antérieur contenant des nanopigments ayant une taille inférieure à 100 nm.

5 Les pigments ainsi dispersés ne nécessitent pas un broyage aussi poussé, donc aussi long et coûteux, que des pigments de taille inférieure à 100 nm.

10 Les dispersions transparentes ou translucides colorées par les pigments indiqués ci-dessus ayant une taille moyenne supérieure à 100 nm présentent une stabilité à long terme satisfaisante et ne nécessitent que de faibles quantités d'agent dispersant, voire pas d'agent dispersant du tout.

15 La quantité de pigments utilisée dans les compositions cosmétiques transparentes ou translucides colorées de la présente invention dépend de certains paramètres tels que la nature, la taille moyenne et le pouvoir colorant des particules de pigment, la nuance, la transparence et l'intensité de couleur recherchées ou encore la nature chimique de la base cosmétique utilisée. Il s'agit le plus souvent de trouver le meilleur compromis entre une turbidité minimale et une intensité de couleur maximale.

20 D'une manière générale, la concentration du ou des pigments colorés dans les compositions cosmétiques transparentes ou translucides de la présente invention est inférieure à 0,03 % en poids et de préférence inférieure à 0,01 % en poids, rapportée à la composition cosmétique finale.

25 Dans un mode de réalisation de la présente invention, les compositions cosmétiques transparentes ou translucides contiennent au plus 0,001 % en poids de pigment coloré.

30 On entend par compositions transparentes ou translucides selon la présente invention des compositions présentant une turbidité, mesurée selon la la méthode décrite ci-après, inférieure à 800 NTU (Nephelometric Turbidity Units) et de préférence inférieure à 500 NTU.

On mesure la turbidité à l'aide d'un turbidimètre modèle 2100 P de la société HACH à température ambiante (20 à 25 °C). Les tubes utilisés pour la

mesure sont référencés AR 397 A cat 24347-06. L'étalonnage de l'appareil se fait par des suspensions de formazine de différentes concentrations.

5 On peut utiliser comme base cosmétique transparente ou translucide pour la préparation des compositions cosmétiques transparentes ou translucides colorées de la présente invention n'importe quelle base cosmétique connue pour autant qu'elle satisfasse aux exigences de transparence indiquées ci-dessus. Il va en effet de soi que la base cosmétique utilisée, exempte de pigments colorés, devra présenter une transparence ou translucidité suffisante  
10 pour que la valeur de la turbidité de la composition finale colorée par des pigments ne dépasse pas les valeurs limites indiquée ci-dessus.

La base cosmétique transparente ou translucide peut être une phase hydrophile ou lipophile, de consistance liquide, épaissie, gélifiée, pâteuse ou  
15 solide. Il peut s'agir par exemple d'une émulsion eau-dans-huile, d'une émulsion huile-dans-eau, d'un gel solide, hydrophile ou lipophile, d'un gel souple, d'une lotion huileuse.

De préférence, la base de la composition est sous forme d'un gel plus  
20 ou moins rigide, aqueux ou huileux. Plus spécialement, ce gel est un gel rigide, présenté en coupelle ou en stick, de préférence en stick et sous forme anhydre.

La base lipophile peut être une phase grasse liquide à température ambiante telle que celles classiquement utilisées en cosmétique. Cette phase  
25 grasse peut contenir des huiles polaires et/ou des huiles apolaires.

En particulier, les huiles polaires de l'invention sont :

- les huiles végétales hydrocarbonées à forte teneur en triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent  
30 avoir des longueurs de chaînes variées de  $C_4$  à  $C_{24}$ , ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées.; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de maïs, de tournesol, de karité, de ricin, d'amandes douces, de macadamia, d'abricot, de soja, de coton, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, d'avocat, de noisette, de pépins de

5 raisin ou de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, d'olive, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, ou de rosier muscat ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel ;

10 - les huiles de synthèse ou esters de synthèse de formule  $R_aCOOR_b$  dans laquelle  $R_a$  représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et  $R_b$  représente une chaîne hydrocarbonée, notamment ramifiée, contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que  $R_a + R_b$  soit  $\geq 10$ , comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), l'isononanoate d'isononyle, le benzoate d'alcool en  $C_{12}$  à  $C_{15}$ , le myristate d'isopropyle, le palmitate de 2-éthylhexyle, l'isostéarate d'isostéaryle, les octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle ; et les esters du pentaérythritol ;

15 - les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;  
- les alcools gras en  $C_8$  à  $C_{26}$  comme l'alcool oléique ;  
- les acides gras en  $C_8$  à  $C_{26}$  comme l'acide oléique, linoléique et linolénique ; et  
20 - leurs mélanges.

Les huiles apolaires selon l'invention sont en particulier les huiles siliconées telles que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) volatils ou non, linéaires ou cycliques, liquides à température ambiante ; les  
25 polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle ou alcoxy, latéraux et/ou en bout de chaîne, groupements ayant chacun de 2 à 24 atomes de carbone ; les silicones phénylées comme les phényltriméthicones, les phényldiméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphénylsiloxanes, les diphenyldiméthicones, les diphenylméthyldiphényltrisiloxanes, les 2-  
30 phényléthyltriméthylsiloxysilicates ; les hydrocarbures linéaires ou ramifiés d'origine synthétique ou minérale, volatils ou non, tels que les huiles de paraffine volatiles (isoparaffines comme l'isododécane) ou non volatiles, et leurs dérivés, la vaseline, la lanoline liquide, les polydécènes, le polyisobutène

hydrogéné tel que l'huile de Parléam, le squalane ou l'huile d'arara ; et leurs mélanges.

5 De préférence, les huiles sont des huiles apolaires et plus spécialement une huile ou un mélange d'huiles du type hydrocarboné d'origine minérale ou synthétique, choisies en particulier parmi les alcanes comme l'huile de Parléam, les isoparaffines comme l'isododécane, le squalane et leurs mélanges. Avantageusement, ces huiles sont associées à une ou plusieurs huiles de silicones phénylées.

10

De préférence, la phase grasse liquide contient au moins une huile non volatile choisie en particulier parmi les huiles hydrocarbonées d'origine minérale, végétale ou synthétique, les esters ou éthers de synthèse, les huiles de silicone et leurs mélanges.

15

La phase grasse liquide totale représente, en pratique, de 5 à 99,95 %, de préférence de 10 à 80%, et mieux de 20 à 75 % du poids total de la composition.

20 Cette phase grasse est avantageusement structurée par un gélifiant de phase grasse comme

- (a) les polyamides gélifiants, notamment de masse moléculaire inférieure à 100 000 et de préférence inférieure à 50 000, par exemple de masse moléculaire allant de 2000 à 20 000, comportant éventuellement des groupements alkyle latéraux ou en bout de chaîne, ayant de 8 à 120  
25 atomes de carbone et de préférence de 12 à 60 atomes de carbone,
- (b) les galactomannanes hydrophobes comportant notamment de 1 à 6, et de préférence de 2 à 4 groupes OH, par motif ose, substitués par un groupe alkyle en C<sub>1-6</sub>, de préférence en C<sub>1-3</sub>,
- (c) les silices hydrophobes pyrogénées,
- 30 (d) et les associations de ces agents gélifiants.

Les polyamides gélifiants sont par exemple les résines polyamides résultant de la condensation d'un acide dicarboxylique aliphatique et d'une diamine, incluant les composés ayant plus de 2 groupes carboxyle et plus de 2



groupes amine, les groupes carboxyle et amine de motifs unitaires adjacents étant condensés par une liaison amide. Ces résines polyamides sont notamment celles commercialisées sous la marque Versamid® par les sociétés General Mills, Inc. et Henkel Corp. (Versamid® 930, 744 ou 1655) ou par la société  
5 Olin Mathieson Chemical Corp., sous la marque Onamid® notamment Onamid® S ou C. Ces résines ont une masse moléculaire moyenne en poids allant de 6000 à 9000. Pour plus d'information sur ces polyamides, on peut se référer aux documents US-A-3645705 et US-A-3148125. Plus spécialement, on utilise les Versamid® 930 ou 744.

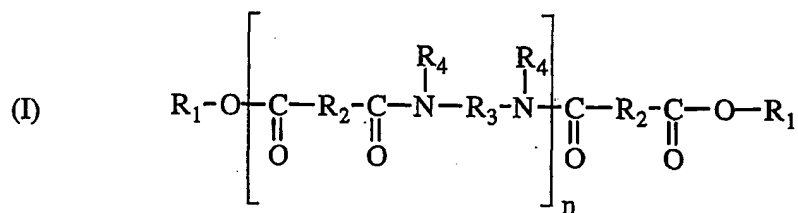
10

On peut aussi utiliser les polyamides vendus par la société Arizona Chemical sous les références Uni-Rez (2658, 2931, 2970, 2621, 2613, 2624, 2665, 1554, 2623, 2662) et le produit vendu sous la référence Macromelt 6212 par la société Henkel. Pour plus d'information sur ces polyamides, on peut se  
15 référer au document US-A-5500209.

Les polyamides peuvent être aussi ceux résultant d'une polycondensation entre un diacide carboxylique comportant au moins 32 atomes de carbone (notamment de 32 à 44 atomes de carbone) et une diamine  
20 ayant au moins 2 atomes de carbone (notamment de 2 à 36 atomes de carbone). Le diacide est de préférence un dimère d'acide gras ayant au moins 16 atomes de carbone comme l'acide oléique, linoléique ou linolénique. La diamine est de préférence l'éthylènediamine, l'hexylènediamine ou l'hexaméthylènediamine. Si les polymères comportent un ou deux  
25 groupements acide carboxylique terminaux, il est avantageux de les estérifier par un monoalcool ayant au moins 4 atomes de carbone, de préférence de 10 à 36 atomes de carbone, mieux de 12 à 24 et encore mieux de 16 à 24, par exemple 18 atomes de carbone.

30

Ces polymères sont plus spécialement ceux décrits dans le document US-A-5783657 de la société Union Camp. Chacun de ces polymères satisfait notamment à la formule (I) suivante :



dans laquelle n désigne un nombre entier de motifs amide tel que le nombre de groupes ester représente de 10 % à 50 % du nombre total des groupes ester et amide ; chacun des symboles désigne indépendamment un groupe alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone et notamment de 4 à 24 atomes de carbone ; chacun des symboles R<sub>2</sub> représente indépendamment un groupe hydrocarboné en C<sub>4</sub> à C<sub>42</sub> à condition que 50 % des groupes R<sub>2</sub> représentent un groupe hydrocarboné en C<sub>30</sub> à C<sub>42</sub> ; chacun des symboles R<sub>3</sub> représente indépendamment un groupe organique pourvu d'au moins 2 atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et optionnellement d'un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote ; et chacun des symboles R<sub>4</sub> représente indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub> ou une liaison directe à R<sub>3</sub> ou à un autre R<sub>4</sub> de sorte que l'atome d'azote auquel sont liés à la fois R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> fasse partie d'une structure hétérocyclique définie par R<sub>4</sub>-N-R<sub>3</sub>, avec au moins 50 % des R<sub>4</sub> représentant un atome d'hydrogène.

Dans le cas particulier de la formule (I), les chaînes grasses terminales éventuellement fonctionnalisées au sens de l'invention sont des chaînes terminales liées au dernier hétéroatome, ici l'azote, du squelette polyamide.

En particulier, les groupes ester de la formule (I), qui font partie des chaînes grasses terminales et/ou latérales au sens de l'invention, représentent de 15 à 40 % du nombre total des groupes ester et amide et mieux de 20 à 35 %. De plus, n représente avantageusement un nombre entier allant de 1 à 5 et de préférence supérieur à 2.

De préférence, R<sub>1</sub> est un groupe alkyle en C<sub>12</sub> à C<sub>22</sub> et plus préférentiellement en C<sub>16</sub> à C<sub>22</sub>. Avantagusement, R<sub>2</sub> peut être un groupe hydrocarboné (alkylène) en C<sub>10</sub> à C<sub>42</sub>. De préférence, 50 % au moins et plus préférentiellement au moins 75 % des symboles R<sub>2</sub> sont des groupes ayant de

30 à 42 atomes de carbone. Les autres symboles  $R_2$  sont des groupes hydrogénés en  $C_4$  à  $C_{19}$  et même en  $C_4$  à  $C_{12}$ . De préférence,  $R_3$  représente un groupe hydrocarboné en  $C_2$  à  $C_{36}$  ou un groupe polyoxyalkyléné et  $R_4$  représente un atome d'hydrogène. Plus préférentiellement,  $R_3$  représente un  
5 groupe hydrocarboné en  $C_2$  à  $C_{12}$ .

Les groupes hydrocarbonés peuvent être des groupes linéaires, cycliques ou ramifiés, saturés ou insaturés. Par ailleurs, les groupes alkyle et alkylène peuvent être des groupes linéaires ou ramifiés, saturés ou non.  
10

Selon l'invention, la structuration de la phase grasse liquide est obtenue de préférence à l'aide d'un ou plusieurs polymères de formule (I). En général, les polymères de formule (I) se présentent sous forme de mélanges de polymères, ces mélanges pouvant en outre contenir un produit de synthèse  
15 correspondant à un composé de formule (I) où  $n$  vaut 0, c'est-à-dire un diester.

Ces polymères présentent du fait de leur (s) chaîne (s) grasse (s), une bonne solubilité dans les huiles et donc conduisent à des compositions macroscopiquement homogènes même avec un taux élevé (au moins 25%) de polymère, contrairement à des polymères exempts de chaîne grasse.  
20

Comme polymères structurants préférés de formule (I) utilisables dans l'invention, on peut citer les polyamides modifiés par des chaînes grasses latérales et/ou des chaînes grasses terminales ayant de 8 à 120 atomes de carbone et notamment de 12 à 68 atomes de carbone, les chaînes grasses terminales étant liées au squelette polyamide par des groupes ester. De préférence, ces polymères comportent une chaîne grasse à chaque extrémité du squelette polymérique et en particulier du squelette polyamide.  
25

A titre d'exemples de polyamides structurants de formule (I) utilisables dans la composition selon l'invention, on peut citer les produits commerciaux vendus par la société Arizona Chemical sous les noms Uniclear® 80 et Uniclear® 100. Ils sont vendus respectivement sous forme de gel à 80 % (en matière active) dans une huile minérale et à 100 % (en matière  
30

active). Ils ont un point de ramollissement de 88 à 94°C. Ces produits commerciaux sont un mélange de copolymères d'un diacide en C<sub>36</sub> condensé sur l'éthylènediamine, de masse moléculaire moyenne en poids respectivement d'environ 600 ou 4000. Les groupes ester terminaux résultent de l'estérification des terminaisons d'acide restantes par l'alcool cétylique ou stéarylique ou leurs mélanges (appelés aussi alcool cétylstéarylique).

Les galactomannanes sont en particulier des dérivés éthylés de guar ayant notamment un degré de substitution de 2 à 3, tels que ceux commercialisés par la société AQUALON sous les dénominations N-Hance-AG-200® ou N-Hance-AG-50®.

La silice pyrogénée présente de préférence une taille de particules pouvant être nanométrique à micrométrique, par exemple allant d'environ de 5 à 200 nm.

Les silices pyrogénées peuvent être obtenues par hydrolyse à haute température d'un composé volatil du silicium dans une flamme oxyhydrique, produisant une silice finement divisée. Ce procédé permet notamment d'obtenir des silices hydrophiles qui présentent un nombre important de groupements silanol à leur surface. De telles silices hydrophiles sont par exemple commercialisées sous les dénominations AEROSIL 130®, "AEROSIL 200®, AEROSIL 255®, AEROSIL 300®, AEROSIL 380® par la société Degussa, ou sous les dénominations CAB-O-SIL HS-5®, "CAB-O-SIL EH-5®, CAB-O-SIL LM-130®, CAB-O-SIL MS-55®, et CAB-O-SIL M-5® par la société Cabot.

Il est possible de modifier chimiquement la surface de ladite silice, par une réaction chimique réduisant le nombre de groupes silanol. On peut notamment substituer des groupes silanol par des groupements hydrophobes et obtenir ainsi une silice hydrophobe. Les groupements hydrophobes peuvent être :

- des groupements triméthylsiloxyle, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de l'hexaméthylidisilazane. Des

silices ainsi traitées sont dénommées "Silica silylate" selon le CTFA (6<sup>ème</sup> édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous la dénomination AEROSIL R812<sup>®</sup> par la société Degussa, et sous la dénomination CAB-O-SIL TS-530<sup>®</sup> par la société Cabot.

- 5           - des groupements diméthylsilyloxy ou polydiméthylsiloxane, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de polydiméthylsiloxane ou du diméthylchlorosilane. Des silices ainsi traitées sont dénommées "Silica diméthyl silylate" selon le CTFA (6<sup>ème</sup> édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous les dénominations AEROSIL R972<sup>®</sup> et AEROSIL R974<sup>®</sup> par la société Degussa, et sous les dénominations CAB-O-SIL TS-610<sup>®</sup> et CAB-O-SIL TS-720<sup>®</sup> par la société Cabot.

- 10           - des groupements issus de la réaction de la silice pyrogénée avec des alcoxysilanes ou des siloxanes. Ces silices traitées sont par exemple celles vendues sous la référence AEROSIL R805<sup>®</sup> par la société Degussa.

- 15           Pour obtenir un gel aqueux, on peut utiliser tout gélifiant de phase aqueuse du type dérivé de cellulose tel que l'hydroxyéthylcellulose et la carboxyméthylcellulose ou dérivé acrylique comme les copolymères d'acide acrylique et d'acrylates d'alkyle en C<sub>10-30</sub>, réticulés, par exemple la série des PEMULEN<sup>®</sup> et le CARBOPOL<sup>®</sup> 980 commercialisés par la société GOODRICH, les dérivés d'argile du type sodium-magnésium silicate comme la LAPONITE XLS ou XLG commercialisée par la société LAPORTE et les associations de ces gélifiants. Le gel aqueux peut être un gel à base d'eau ou à base d'un mélange hydroalcoolique.

- 25           Le gélifiant représente de 0,05 à 90 % en poids, de préférence de 2 à 60 % en poids et en particulier de 5 à 40 % en poids, du poids total de la composition cosmétique colorée.

- 30           Comme expliqué ci-dessus, le choix d'une faible fraction (moins de 0,03 % en poids) de pigments colorés insolubles dans la base cosmétique ayant les dimensions particulières indiquées ci-dessus se traduit par des avantages particulièrement intéressants dans le cas d'une base lipophile anhydre, c'est-à-

dire d'une base ne permettant pas la dissolution de colorants solubles hydrophiles.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, la base cosmétique est par conséquent une base lipophile anhydre.

5

Les compositions cosmétiques transparentes ou translucides colorées selon la présente invention peuvent contenir, en plus des pigments colorés décrits ci-dessus, un ou plusieurs pigments blancs tels que le dioxyde de titane, le dioxyde de zirconium, le dioxyde de cérium ou l'oxyde de zinc.

10

Les compositions cosmétiques transparentes ou translucides colorées selon la présente invention peuvent contenir en outre des additifs utilisés habituellement dans le domaine cosmétique, tels que par exemple les agents dispersants, les parfums, les filtres solaires, les conservateurs, les agents anti-oxydants ou les principes actifs cosmétiques, à condition bien entendu que l'addition de ces constituants facultatifs n'altère pas les propriétés de transparence ou de translucidité inhérentes aux compositions cosmétiques de la présente invention.

15

20

La présente invention est illustrée à l'aide des exemples suivants.

**Exemple 1**

5           On prépare un baume à lèvres transparent coloré à partir des ingrédients suivants :

	Uniclear® 100*	25 %
	Octyldodécanol	10 %
	Oxydes de fer	0,0006 %
10	Solsperse® 21000**	0,00002 %
	parfum	4 %
	Huile de Parléam	qsp 100 % en poids

15       \* condensat d'un diacide en C<sub>36</sub> hydrogéné et d'éthylènediamine, estérifié par l'alcool stéarylique (masse molaire environ 4000) commercialisé par la société ARIZONA CHEMICAL

      \*\*agent dispersant commercialisé par la société AVECIA Pigments and Additifs

20

      On prépare une dispersion des pigments dans l'huile de Parléam en présence de l'agent dispersant. On incorpore cette dispersion dans les autres ingrédients (Uniclear® 100 et octyldodécanol) chauffés à 100 °C en maintenant le mélange sous faible agitation pendant 30 minutes. Après coulée dans des moules et refroidissement à température ambiante, on obtient une composition

25       solide de couleur beige rosé présentant une turbidité de 87,3 NTU.

**Exemple 2**

5           On prépare un gel parfumant anhydre transparent coloré pour le corps  
en mélangeant les ingrédients suivants :

	Résine de silicone de type KSG 6*	43 %
	Pentacyclodiméthicone	43 %
	Laque d'aluminium de bleu brillant FCF	
10	sur alumine (12/88) (Blue 1 lake)	0,001 %
	Solsperse 21000**	0,000025 %
	Parfum	4 %
	Huile de Parléam	qsp. 100% en poids

15

\*commercialisée par la société Shin Etsu

\*\*agent dispersant commercialisé par la société AVECIA Pigments and Additifs

20

Le gel obtenu est de couleur bleue et présente une turbidité de 39,6 NTU.

25



## REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique transparente ou translucide colorée, caractérisée par le fait qu'elle présente une turbidité inférieure à 800 NTU et qu'elle contient, dans une base cosmétique transparente ou translucide, une  
5 quantité inférieure à 0,03 % en poids, rapportée à la composition cosmétique finale, d'au moins un pigment coloré, insoluble dans la base cosmétique, ayant une taille moyenne de particules supérieure à 100 nm.

2. Composition cosmétique transparente ou translucide colorée selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le ou les pigments ont une taille  
10 moyenne de particules supérieure à 200 nm.

3. Composition cosmétique transparente ou translucide colorée selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que la concentration du ou des pigments colorés est inférieure à 0,01 % en poids rapportée à la composition cosmétique finale.

4. Composition cosmétique transparente ou translucide colorée selon la revendication 3, caractérisée par le fait que la concentration du ou des pigments colorés est au plus égale à 0,001 % en poids rapportée à la composition cosmétique finale.

5. Composition cosmétique transparente ou translucide colorée selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle  
20 présente une turbidité inférieure à 500 NTU.

6. Composition cosmétique transparente ou translucide colorée selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les pigments sont choisis parmi les pigments organiques, minéraux ou  
25 composites.

7. Composition cosmétique transparente ou translucide colorée selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les pigments minéraux sont choisis parmi les oxydes de fer, l'oxyde de chrome, l'hydrate de chrome, les outremers (polysulfures d'aluminosilicates), le bleu de cobalt, le bleu de Prusse (ferrocyanure ferrique), le violet de manganèse, le pyrophosphate de  
30 manganèse et des poudres métalliques telles que les poudres d'argent ou d'aluminium.

8. Composition cosmétique transparente ou translucide colorée selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les pigments organiques sont choisis parmi le noir de carbone, le thioindigo et le rouge flaming.

5 9. Composition cosmétique transparente ou translucide colorée selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les pigments composites sont choisis parmi les laques ou sels de calcium, baryum, aluminium, strontium, zirconium et leurs mélanges, de colorants organiques acides immobilisés sur un support organique ou minéral.

10 10. Composition cosmétique transparente ou translucide colorée selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les laques sont choisies parmi le sel de calcium du rouge lithol B sur colophane et sulfate de baryum (D&C Red n° 7 calcium lake), le sel d'aluminium de la tartrazine sur alumine (FD&C Yellow n° 5 aluminium lake), le sel d'aluminium de l'éosine sur alumine et dioxyde de titane (D&C Red n° 21 aluminium lake), le sel d'aluminium de la  
15 phloxine B sur alumine (D&C Red n° 27 aluminium lake), le sel d'aluminium du jaune brillant FCF sur alumine (FD&C Yellow n° 6 aluminium lake) et le sel d'aluminium de bleu brillant sur alumine (FD&C Blue n° 1 aluminium lake).

20 11. Composition cosmétique transparente ou translucide colorée selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les pigments colorés sont enrobés par des matériaux choisis parmi les silicones, les acides aminés et les composés fluorés.

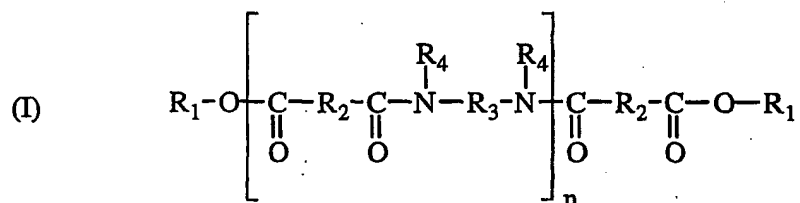
25 12. Composition cosmétique transparente ou translucide colorée selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre un ou plusieurs pigments blancs choisis parmi le dioxyde de titane, le dioxyde de zirconium, le dioxyde de cérium et l'oxyde de zinc.

30 13. Composition cosmétique transparente ou translucide colorée selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la base cosmétique transparente ou translucide est choisie parmi les gels aqueux ou huileux, notamment sous forme de sticks.

14. Composition cosmétique transparente ou translucide colorée selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que la base cosmétique transparente ou translucide est une base cosmétique lipophile anhydre.

15. Composition cosmétique colorée selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la base cosmétique transparente ou translucide est un gel anhydre formé d'une phase grasse liquide à température ambiante comprenant des huiles polaires et/ou apolaires structurée par un gélifiant de phase grasse choisi parmi les silices pyrogénées hydrophobes, les polyamides gélifiants, les galactomannanes hydrophobes, et leurs mélanges.

16. Composition cosmétique colorée selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les polyamides gélifiants correspondent à la formule (I) :



dans laquelle n désigne un nombre entier de motifs amide tel que le nombre de groupes ester représente de 10 % à 50 % du nombre total des groupes ester et amide ; chacun des symboles désigne indépendamment un groupe alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone et notamment de 4 à 24 atomes de carbone ; chacun des symboles  $R_2$  représente indépendamment un groupe hydrocarboné en  $C_4$  à  $C_{42}$  à condition que 50 % des groupes  $R_2$  représentent un groupe hydrocarboné en  $C_{30}$  à  $C_{42}$  ; chacun des symboles  $R_3$  représente indépendamment un groupe organique pourvu d'au moins 2 atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et optionnellement d'un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote ; et chacun des symboles  $R_4$  représente indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{10}$  ou une liaison directe à  $R_3$  ou à un autre  $R_4$  de sorte que l'atome d'azote auquel sont liés à la fois  $R_3$  et  $R_4$  fasse partie d'une structure hétérocyclique définie par  $R_4-N-R_3$ , avec au moins 50 % des  $R_4$  représentant un atome d'hydrogène.

17. Composition cosmétique transparente ou translucide colorée selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des additifs physiologiquement acceptables choisis parmi les agents dispersants, les parfums, les filtres solaires, les conservateurs, les agents anti-oxydants et les principes actifs cosmétiques.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
20 juin 2002 (20.06.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 02/047606 A3**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : A61K 7/48,  
7/00

(74) Mandataire : BUREAU D.A.CASALONGA JOSSE; 8,  
avenue Percier, F-75008 Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/03941

(81) États désignés (*national*) : JP, US.

(22) Date de dépôt international :  
11 décembre 2001 (11.12.2001)

(84) États désignés (*régional*) : brevet européen (AT, BE, CH,  
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE, TR).

(25) Langue de dépôt : français

Publiée :

(26) Langue de publication : français

— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues

(30) Données relatives à la priorité :  
00/16176 12 décembre 2000 (12.12.2000) FR

(88) Date de publication du rapport de recherche  
internationale: 1 août 2002

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :  
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.*

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) : BARA, Is-  
abelle [FR/FR]; 57, rue de Tolbiac, F-75013 Paris (FR).

WO 02/047606 A3

(54) Title: TRANSPARENT OR TRANSLUCENT COSMETIC COMPOSITIONS COLOURED BY PIGMENTS

(54) Titre : COMPOSITIONS COSMETIQUES TRANSPARENTES OU TRANSLUCIDES COLOREES PAR DES PIGMENTS

(57) Abstract: The invention concerns coloured transparent or translucent cosmetic compositions exhibiting a turbidity less than 800 NTU and containing, in a transparent or translucent base, an amount less than 0.5 wt. %, relative to the final cosmetic composition, of at least a coloured pigment, insoluble in the cosmetic base, having a particle size more than 100 nm.

(57) Abrégé : L'invention concerne des compositions cosmétiques transparentes ou translucides colorées présentant une turbidité inférieure à 800 NTU et contenant, dans une base cosmétique transparente ou translucide, une quantité inférieure à 0,5 % en poids, rapportée à la composition cosmétique finale, d'au moins un pigment coloré, insoluble dans la base cosmétique, ayant une taille moyenne de particules supérieure à 100 nm.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

info

Intel. / Final Application No

PCT/FR 01/03941

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 A61K7/48 A61K7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	FR 2 804 014 A (OREAL) 27 July 2001 (2001-07-27) page 33, paragraph 1; claims 1,26-29	1
A	EP 0 879 592 A (HENKEL KGAA) 25 November 1998 (1998-11-25) page 4, line 54 -page 5, line 1; claims 1,4	1,6,7
A	DE 197 07 309 A (LANCASTER GROUP GMBH) 13 August 1998 (1998-08-13) claims; examples	1,6,7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 May 2002

Date of mailing of the international search report

06/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Couckuyt, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/03941

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2804014	A	27-07-2001	FR 2804014 A1	27-07-2001
			BR 0100335 A	09-10-2001
			EP 1129684 A2	05-09-2001
			JP 2001214081 A	07-08-2001
			US 2001028887 A1	11-10-2001
EP 0879592	A	25-11-1998	DE 19716070 A1	22-10-1998
			EP 0879592 A2	25-11-1998
DE 19707309	A	13-08-1998	DE 19707309 A1	13-08-1998
			AT 210964 T	15-01-2002
			AU 6717998 A	26-08-1998
			CN 1246787 T	08-03-2000
			CZ 9902809 A3	17-11-1999
			WO 9834588 A1	13-08-1998
			DE 59802535 D1	31-01-2002
			EP 0975320 A1	02-02-2000
			HU 0000680 A2	28-04-2001
			JP 2001511161 T	07-08-2001
			PL 334680 A1	13-03-2000

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den . e Internationale No

PCT/FR 01/03941

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 A61K7/48 A61K7/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, X	FR 2 804 014 A (OREAL) 27 juillet 2001 (2001-07-27) page 33, alinéa 1; revendications 1,26-29	1
A	EP 0 879 592 A (HENKEL KGAA) 25 novembre 1998 (1998-11-25) page 4, ligne 54 -page 5, ligne 1; revendications 1,4	1,6,7
A	DE 197 07 309 A (LANCASTER GROUP GMBH) 13 août 1998 (1998-08-13) revendications; exemples	1,6,7

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 mai 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/06/2002

Norm et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Couckuyt, P

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem : Internationale No

PCT/FR 01/03941

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2804014	A	27-07-2001	FR 2804014 A1	27-07-2001
			BR 0100335 A	09-10-2001
			EP 1129684 A2	05-09-2001
			JP 2001214081 A	07-08-2001
			US 2001028887 A1	11-10-2001
EP 0879592	A	25-11-1998	DE 19716070 A1	22-10-1998
			EP 0879592 A2	25-11-1998
DE 19707309	A	13-08-1998	DE 19707309 A1	13-08-1998
			AT 210964 T	15-01-2002
			AU 6717998 A	26-08-1998
			CN 1246787 T	08-03-2000
			CZ 9902809 A3	17-11-1999
			WO 9834588 A1	13-08-1998
			DE 59802535 D1	31-01-2002
			EP 0975320 A1	02-02-2000
			HU 0000680 A2	28-04-2001
			JP 2001511161 T	07-08-2001
			PL 334680 A1	13-03-2000